PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : B32B 15/00 | A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/55527**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. November 1999 (04.11.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/01217

(22) Internationales Anmeldedatum: 22. April 1999 (22.04.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 19 026.3 29. April 1998 (29.04.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D–80333 München (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: STAMM, Werner [DE/DE]; Kahlenberg 18, D–45481 Mülheim an der Ruhr (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D–80506 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: IN, JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

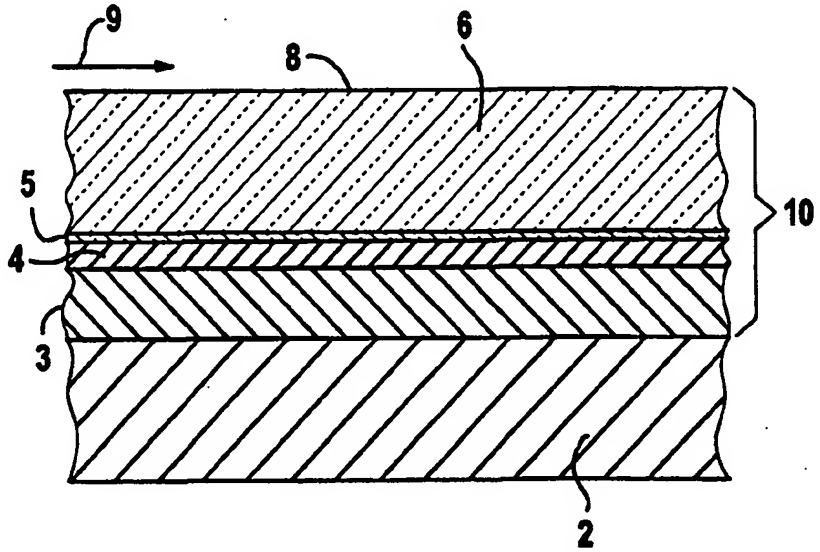
Veröffentlicht
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: PRODUCT WITH AN ANTICORROSION PROTECTIVE LAYER AND A METHOD FOR PRODUCING AN ANTICORROSION PROTECTIVE

(54) Bezeichnung: ERZEUGNIS MIT EINER SCHUTZSCHICHT GEGEN KORROSION SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER SCHUTZSCHICHT GEGEN KORROSION

(57) Abstract

The invention relates to a product (1), especially a gas turbine blade (1), having a metallic base (2) on which a protective layer (3, 4) is bonded for protecting against corrosion. The protective layer (3, 4) comprises an inner layer (3) made of a first MCrAlY alloy and of an outer layer (4) which is made of a second MCrAlY alloy and which is bonded on said inner layer (3). The second MCrAlY alloy is mainly present in the γ–phase. The invention also relates to a method for producing a protective layer (3, 4), whereby the outer layer (4) is produced by remelting an area of the inner layer (3) or by depositing an MCrAlY alloy in a liquid phase.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Erzeugnis (1), insbesondere eine Gasturbinenschaufel (1), mit einem metallischen Grundkörper (2), an dem eine Schutzschicht (3, 4) zum Schutz gegen Korrosion angebunden ist. Die Schutzschicht (3, 4) weist eine Innenschicht (3) aus einer ersten MCrAlY–Legierung und eine an die Innenschicht (3) angebundene Außenschicht (4) mit einer zweiten MCrAlY–Legierung auf. Die zweite MCrAlY–Legierung liegt überwiegend in der γ–Phase vor. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht (3, 4), wobei die Außenschicht (4) durch ein Umschmelzen eines Bereiches der Innenschicht (3) oder durch Abscheiden einer MCrAlY–Legierung aus einer flüssigen Phase erzielt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

Erzeugnis mit einer Schutzschicht gegen Korrosion sowie Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht gegen Korrosion

Die Erfindung betrifft eine Erzeugnis mit einem metallischen Grundkörper und einer darauf befindlichen Schutzschicht zum Schutz des Grundkörpers gegen Korrosion, insbesondere wenn das Erzeugnis einem heißen, aggressiven Gas ausgesetzt ist. Die Schutzschicht weist eine Legierung der Art MCrAlY auf, worin M für ein Element oder mehrere Elemente aus der Gruppe Eisen, Kobalt oder Nickel steht, Cr für Chrom, Al für Aluminium und Y für Yttrium und/oder ein Element aus der Gruppe umfassend Scandium und die Seltenen Erden. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Gasturbinenschaufel mit einer Schutzschicht sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht zum Schutz eines Erzeugnisses gegen Korrosion.

Aus der EP 0 486 489 B1 ist eine korrosionsfeste Schutzbeschichtung für mittlere und hohe Temperaturen bis etwa 1050 °C für ein Gasturbinenteil aus einer Nickel-Basis- oder Kobalt-Basis-Legierung angegeben. Die Schutzbeschichtung weist in Gew-% 25 bis 40% Nickel, 28 - 30% Chrom, 7 - 9% Aluminium, 1 - 2% Silizium und 0,3 bis 1% wenigstens eines reaktiven Elementes der Seltenen Erden, mindestens 5% Kobalt sowie wahlweise 0 bis 15% wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Rhenium, Platin, Palladium, Zirkon, Mangan, Wolfram, Titan, Molybdän, Niob, Eisen, Hafnium, Tantal, auf. In den angegebenen konkreten Ausführungsformen weist die Schutzbeschichtung lediglich die Elemente Nickel, Chrom, Aluminium, Silizium, Yttrium und zusätzlich Rhenium in einem Bereich von 1 bis 15% sowie ein Rest aus Kobalt auf. Durch die Zugabe des Rheniums werden die Korrosionseigenschaften deutlich verbessert.

In der US-PS 4,321,310 sowie der US-PS 4,321,311 und der zu letzterer korrespondierenden EP 0 042 872 B1 ist jeweils eine

Gasturbinenkomponente beschrieben, die einen Grundkörper aus einer Nickel-Basis-Superlegierung (MAR-M 200) aufweist. Auf den Grundwerkstoff ist eine Schicht aus eine MCrAlY-Legierung, insbesondere einer NiCoCrAlY-Legierung mit 18% Chrom, 23% Kobalt, 12,5% Aluminium, 0,3% Yttrium und einem Rest aus Nickel aufgebracht. Diese Schicht aus der MCrAlY-Legierung weist gemäß der US-PS 4,321,310 eine polierte Oberfläche auf, auf die eine Aluminiumoxidschicht aufgebracht ist. Eine Aluminiumoxidschicht weisen auch die beiden andere genannten Patentschriften auf. An diese Aluminiumoxidschicht ist eine keramische Wärmedämmschicht aufgebracht, welche eine stengelförmige Struktur aufweist.

In der US-PS 4,585,481 sind ebenfalls Schutzschichten zum Schutz eines metallischen Substrakts aus einer Superlegierung gegen Hochtemperatur-Oxidation und -Korrosion angeben. Für die Schutzschichten finden MCrAlY-Legierungen Anwendung. Hierbei sind 5 bis 40% Chrom, 8 - 35% Aluminium, 0,1 bis 2% eines sauerstoffaktiven Elementes aus der Gruppe IIIB des Periodensystems einschließlich der Lanthanide und Aktinide sowie Mischungen davon, 0,1 bis 7% Silizium, 0,1 bis 3% Hafnium sowie einen Rest umfassend Nickel und/oder Kobalt angegeben. Die entsprechenden Schutzschichten aus MCrAlY-Legierung werden gemäß der US-PS 4,585,481 mittels eines Plasmaspritzverfahrens aufgebracht.

In der Deutschen Offenlegungsschrift DE 196 09 69 A1 ist eine Turbinenschaufel mit einer korrosionsbeständigen MCrAlY-Schutzschicht angegeben, bei der die Oberflächenschicht der MCrAlY-Schutzschicht bis zu einer Tiefe von 5 bis 50 µm großflächig, gleichmäßig über die gesamte Oberflächenschicht aus einer einphasigen Legierung besteht, wobei die einphasige Legierung durch Umschmelzen mit einem gepulsten Elektronenstrahl erzeugt ist. Durch ein kurzes Aufschmelzen und schnelles Abkühlen der Schutzschicht, so daß keine Zeit für Phasenausscheidung bleibt, wird die einphasige Struktur erzielt, welche zur Bildung von gleichmäßigen, nicht unterbrochenen

Oxid-Deckschichten aus Al_2O_3 führt. Gegenüber Deckschichten aus Aluminiumoxid mit einer unterbrochenen Struktur ist eine geringere Neigung zur Spallation (Abplatzung) gegeben. Bei Deckschichten mit unterbrochener Struktur mit teilweisen Abplatzungen können solche Schäden der Oxiddeckschicht durch Einwanderung von Aluminium aus der Schutzschicht geheilt werden. Dies kann allerdings zu einer Verarmung von Aluminium in der MCrAlY-Schutzschicht führen. Durch ein Umschmelzen mit einem gepulsten Elektronenstrahl wird eine herstellungsbedingte Mikrorauhigkeit der Oberfläche durch den Prozeß der Oberflächenvergütung beseitigt und damit eine Wärmeaustausch zwischen einem heißen Gas und der Oberfläche der Schutzschicht reduziert, was eine höhere Gastemperatur für eine Gasturbine erlauben würde.

In der WO 81/01983 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines metallischen Bauteils, welches eine keramische Wärmedämmschicht enthält, angegeben. Hierbei wird auf ein Substrat aus einer Superlegierung mit einer sauberen Oberfläche eine dünne Schicht einer McrAlY-Legierung aufgebracht, diese Schicht poliert, darauf eine Aluminiumoxidschicht aufgebracht und auf die Aluminiumoxidschicht eine kolumnare Keramikschicht mittels Gasabscheidung (vapor deposition) hergestellt.

Die EP 0 846 788 A1 betrifft ein Erzeugnis, insbesondere eine Gasturbinenkomponente, mit einem Substrat, auf welchem eine Schutzschicht aus einer Legierung der Art MCrAlY und darauf eine keramische Wärmedämmschicht angeordnet ist. Das Substrat ist eine Nickelbasis-Superlegierung, die Chrom aufweist. Eine äußere Schicht des Substrates ist mit Chrom angereichert, welches durch einen Diffusionsprozeß in das Substrat eindiffundiert ist. Das Chrom ist in das Substrat eindiffundiert und bildet eine Matrix, die in dem Nickel gelöstes Chrom in der Gamma-Phase aufweist. Die Eindiffundierung des Chroms erfolgt nach dem sogenannten "Chromierung"-Verfahren.

In der EP 0 718 420 A1 ist ein Verfahren zum Aufbringen einer Wärmedämmschicht auf ein Bauteil aus einer Superlegierung beschrieben. Die Wärmedämmschicht ist hierbei aus verschiedenen Schichten aufgebaut. An das Erzeugnis aus der Superlegierung grenzt unmittelbar eine Schicht aus einem Metall der Platingruppe an. Diese Schicht des Metalls aus der Platingruppe besteht aus einer äußeren Schicht und einer inneren Schicht, wobei die äußere Schicht das Metall der Platingruppe in der Gamma-Phase aufweist. Auf den äußeren Teil der Schicht aus dem Metall der Platingruppe ist eine Aluminium aufweisende Beschichtung angeordnet. Hierauf ist eine dünne Oxidschicht und darauf wiederum eine keramische Beschichtung angeordnet.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Erzeugnis mit einem metallischen Grundkörper und einer darauf befindlichen Schutzschicht zum Schutz gegen Korrosion anzugeben. Weitere Aufgaben der Erfindung bestehen darin, eine Gasturbinenschaufel mit einer Haftschicht mit einer Legierung zur Anbindung einer Wärmedämmschicht sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht zum Schutz gegen Korrosion anzugeben.

Erfindungsgemäß wird die auf ein Erzeugnis mit einem metallischen Grundkörper gerichete Aufgabe dadurch gelöst, daß eine Schutzschicht zum Schutz gegen Korrosion an dem metallischen Grundkörper angebunden ist, die eine an den Grundkörper angebundene Innenschicht aus einer ersten MCrAlY-Legierung und eine an die Innenschicht angebundene Außenschicht mit einer zweiten MCrAlY-Legierung aufweist, wobei die zweite MCrAlY-Legierung überwiegend in den γ-Phase vorliegt. Unter einer Legierung der Art MCrAlY wird eine Legierung verstanden, die einen Anteil an Chrom, an Aluminium und einem reaktiven Element wie Yttrium und/oder zumindest einen äquivalenten Metall aus der Gruppe umfassen Scandium und die Elemente der Seltenen Erden umfaßt.

Zusätzlich oder alternativ zu Yttrium können weitere Elemente Legierungsbestandteil sein, wie beispielsweise Rhenium, Silizium, Hafnium, Tantal, Zirkon, Wolfram, Magnesium oder Niob. Insbesondere ein Anteil von Rhenium kann zu einer Verbesserung der Korrosionsfähigkeit führen. Als Rest enthält die MCrAlY-Legierung ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe Eisen, Kobalt und Nickel, welches symbolisch durch M abgekürzt ist.

Eine solche Legierung findet bevorzugt Anwendung als Korrosionsschutzschicht auf metallischen Bauteilen, insbesondere mit einem Grundkörper aus einer Superlegierung (Nickel- oder Kobalt-Superlegierung, gegebenenfalls auch Eisen-Superlegierung), welches einer erhöhten Temperatur und einem heißen, aggressiven Gas ausgesetzt ist. Die hier angegebene MCrAlY-Legierung eignet sich darüber hinaus bevorzugt als Haftschicht zur Anbindung einer Wärmedämmschicht, d.h. zur Herstellung eines Beschichtungssystems , welches sowohl korrosions- als auch oxidationshemmend ist und den Einsatz des Erzeugnisses bei einer hohen Temperatur, von beispielsweise über 1.000 °C, ermöglicht.

Durch die Außenschicht, welche eine MCrAlY-Legierung aufweist, die überwiegend in der γ-Phase vorliegt, findet bei einer Oxidation der Außenschicht ein Aufwachsen eines Aluminiumoxids (thermisch gewachsenes Oxid) statt, welches in den Bereichen der γ-Phase der MCrAlY-Legierung in der α-Modifikation vorliegt. Bereits im Anfangsstadium des Wachsens der Aluminiumoxidschicht liegt das Aluminiumoxid damit überwiegend in der stabilen α-Modifikation vor. Dies hat den Vorteil, daß gegenüber einem zuerst in der θ-Phase aufwachsenden Aluminiumoxid, die Aluminiumoxidschicht mit größerer Dichte, geringerer Oxidationsgeschwindigkeit und glatterer Struktur aufwächst, so daß ein längeres Anhanften der Aluminiumoxidschicht an der Außenschicht gewährleistet ist. Die Erfindung geht hierbei von der Erkenntnis aus, daß auf einer MCrAlY-Schichtoberfläche im Anfangszustand der Oxidation partiell

oder ganz eine θ-Phase des Aluminiumoxids dort gebildet wird, wo die MCrAlY-Legierung in der β-Phase vorliegt. Das in der θ-Phase aufwachsende Aluminiumoxid weist eine geringe Dichte, eine hohe Oxidiationsgeschwindigkeit und eine spitze Struktur auf, so daß, obwohl sich später ab einer gewissen Schichtdicke die stabile α-Modifikation einstellt, ein Versagen, d.h. ein Abplatzen, der Aluminiumoxidschicht auftreten kann. Besonders günstig ist es daher, wenn die MCrAlY-Legierung in der Außenschicht fast vollständig einphasig in der α-Phase vorliegt. Hierdurch ist dann auch eine gute Anbindung von Wärmedämmschichten, insbesondere mittels eines Elektronenstrahl-PVD-Verfahrens aufgebrachter Keramikschichten, an eine Haftvermittlerschicht aus einer MCrAlY-Legierung gegeben. Die Anbindung an die im wesentlichen in der γ-Phase vorliegenden MCrAlY-Legierung ist durch die sich ausbildende dünne Aluminiumoxidschicht in der stabilen α-Modifikation deutlich besser als die Anbindung an eine MCrAlY-Legierung, die Bereiche mit der β-Phase aufweist, und mechanisch geglättet wurde. Dies beruht darauf, daß die mechanisch geglättete, überwiegend in der β-Phase vorliegenden MCrAlY-Legierung zu einem Aufwachsen einer deutlich dickeren Aluminiumoxidschicht in der θ-Phase führt, wobei aufgrund der größeren Dicke und des Schichtwachstums dieser Aluminiumoxidschicht bereits nach einer kürzeren Zeitdauer ein Abplatzen der Aluminiumoxidschicht stattfindet.

Die zweite MCrAlY-Legierung weist vorzugsweise die gleiche chemische Zusammensetzung wie die erste MCrAlY-Legierung auf, wobei je nach den Eigenschaften der einzelnen Legierungskomponenten auch Unterschiede in einigen wenigen Gewichtsprozenten oder einigen wenigen Zehntel-Gewichtsprozenten der jeweiligen, sich entsprechenden Legierungskomponenten der ersten MCrAlY-Legierung und der zweiten MCrAlY-Legierung vorliegen können. Es ist ebenfalls möglich, daß die zweite MCrAlY-Legierung zusätzliche oder alternative Legierungselemente zu der ersten MCrAlY-Legierung aufweist.

Die Außenschicht ist vorzugsweise im Mittel zwischen 5 µm und 50 µm dick, insbesondere kleiner 20 µm. Die gesamte mittlere Schichtdicke der Schutzschicht beträgt vorzugsweise zwischen 100 µm und 200µm,

Vorzugsweise weist die erste MCrAlY-Legierung und/oder die zweite MCrAlY-Legierung die folgenden Legierungskomponenten (Angaben in Gewichtsprozent) auf: 15 bis 35 % Chrom; 7 bis 18 % Aluminium; 0,3 bis 2 % Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Element aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden sowie optional 0 bis 20 % Rhenium sowie weitere optionale Legierungselemente wie Hafnium, Silizium, Tantal, Zirkon, Wolfram, Magnesium und Niob. Der Anteil an Rhenium liegt vorzugsweise zwischen 1 % und 20%, insbesondere zwischen 5 % bis 11%.

An die Außenschicht ist vorzugsweise eine dünne Anbindungsschicht im wesentlichen aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) angebunden, welches in der α-Phase vorliegt. Die Anbindungsschicht hat vorzugsweise zu Beginn eines Oxidationsprozesses eine Dicke zwischen 0,3 µm und 0,6 µm. Durch einen hohen Anteil von Aluminiumoxid in der α-Phase, vorzugsweise fast ausschließlich von Aluminiumoxid in der α-Phase, wächst die Anbindungsschicht bei einer Oxidation der MCrAlY-Legierung in der Außenschicht mit einer deutlich geringeren Wachstumsgeschwindigkeit als bei einem hohen Anteil von Aluminiumoxid in der θ-Phase. Besonders vorteilhaft ist hierbei eine Anbindungsschicht, die fast ausschließlich Aluminiumoxid von Beginn einer Oxidation an in der α-Phase aufweist, da hierdurch ein gleichmäßiges homogenes geringes Wachstum der Anbindungsschicht gegeben ist.

An die Anbindungsschicht ist vorzugsweise eine Wärmedämmschicht angebunden. Die Wärmedämmschicht weist bevorzugtermaßen eine kolumnare Mikrostruktur auf, wobei die Achsenrichtung der in der kolumnaren Mikrostruktur vorhandenen Kristallite im wesentlichen senkrecht zur Oberfläche des Grundkör-

pers ist. Die Wärmedämmschicht weist vorzugsweise eine Dicke von zwischen 150 und 300 µm, vorzugsweise etwa 200 µm, auf. Die kolumnaren, stengelförmigen Kristallite haben vorzugsweise einen mittleren Durchmesser von unter 5µm, insbesondere unter 2,5µm auf. Die Wärmedämmschicht weist hierbei vorzugsweise eine Keramik auf, welche insbesondere mit Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid ist. Je nach Anforderungen des Erzeugnisses können auch andere Wärmedämmschichten umfassen tertiäre Oxide, Spinelle oder Mullite Verwendung finden.

Das Erzeugnis ist vorzugsweise eine Komponente einer Gasturbine, insbesondere eine Gasturbinenschaufel, eine Laufschaufel oder eine Leitschaufel. Mit einer Schutzschicht der obengenannten Art sowie einer über eine Anbindungsschicht aus Aluminiumoxid angebundene Wärmedämmschicht sind vorzugsweise Gasturbinenschaufeln der ersten beiden Leitschaufelreihen und der ersten Laufschaufelreihen unmittelbar stromab einer Brennkammer einer Gasturbine beschichtet.

Vorzugsweise ist die Außenschicht der Schutzschicht durch Umschmelzen der Innenschicht im Bereich ihrer Oberfläche hergestellt, d.h. ein Bereich der Innenschicht wird umgeschmolzen. Dieses Umschmelzen wird vorzugsweise durch Elektronenstrahlen oder Ionenstrahlen durchgeführt, welche ein schnelles Umschmelzen ohne eine wesentliche Veränderung der chemischen Zusammensetzung der MCrAlY-Legierung in der Außenschicht und der Innenschicht hervorrufen. Durch Aufschmelzen der freien, d.h. unbehandelten Oberfläche der MCrAlY-Legierung der Innenschicht durch Elektronenstrahlen, Ionenstrahlen oder ähnlichem ist es möglich, in den oberen Randgebieten von einigen Mikrometern eine im wesentlichen reine, temperaturstabile γ-Phase zu erzeugen, welche die Außenschicht bildet. Diese γ-Phase bewirkt, wie oben bereits ausgeführt, daß sich unmittelbar während der Bildung einer Oxidschicht nunmehr an der Oberfläche der Außenschicht eine stabile, dichte und dünne α-Aluminiumoxidschicht, die Anbindungsschicht, ausbildet. Das durch Oxidation gebildete Oxid, überwiegend Aluminium-

oxid, wird als thermisch gewachsenes Oxid (thermally grown oxid, TGO) bezeichnet. Die Bildung dieses Oxides, der Anbindungsschicht, kann sowohl vor einem Aufbringen der Wärmedämmschicht als auch während und nach dem Aufbringen der Wärmedämmschicht erfolgen. Die Wärmedämmschicht wird hier vorzugsweise durch Aufdampfen aufgebracht. Aufgrund der geringen Aufwachsrate und homogenen Struktur des thermische gewachsenen Oxides (TGO) werden die Spannungen im Bereich des thermisch gewachsenen Oxides, der Anbindungsschicht, während eines Einsatzes des Erzeugnisses bei einer hohen Temperatur in einer oxidierenden und korrosiven Umgebung, insbesondere bei Umströmen durch ein heißes aggressives Gas, reduziert. Hierdurch wird die Lebensdauer von Wärmedämmschichten erhöht, die über die Anbindungsschicht und die Schutzschicht an den Grundkörper angebunden sind, da ein Abplatzen der Anbindungsschicht aufgrund des geringen Wachstums des thermisch gewachsenen Oxids zu einem späteren Zeitpunkt stattfindet.

Es ist ebenfalls möglich, die Außenschicht aus einer flüssigen Phase, insbesondere galvanisch, auf eine bereits vorher aufgebrachte Innenschicht aus einer MCrAlY-Legierung aufzubringen. Die Innenschicht kann hierbei auf geeignete Art und Weise gegebenenfalls ebenfalls durch Abscheiden aus einer flüssigen Phase auf den Grundkörper aufgebracht sein. Die zweite MCrAlY-Legierung der Außenschicht weist hierbei die Zusammensetzung einer γ-Phase auf. Die erste MCrAlY-Legierung kann konventionell aufgespritzt sein.

Die auf ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht auf einen metallischen Grundkörper eines Erzeugnisses gerichtet Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine Innenschicht mit einer ersten MCrAlY-Legierung aufgebracht wird und diese Innenschicht im Bereich ihrer freien Oberfläche so umgeschmolzen wird, daß eine Außenschicht gebildet ist, in der die MCrAlY-Legierung im wesentlichen in der γ-Phase vorliegt. Alternativ hierzu kann auf die konventionell gespritzte oder galvanisch abgeschiedene erste MCrAlY-Legie-

rung, welche die Innenschicht bildet, eine zweite MCrAlY-Legierung aus einer flüssigen Phase, insbesondere galvanisch, abgeschieden werden, wobei die zweite MCrAlY-Legierung hierbei die Außenschicht bildet und im wesentlichen in der γ-Phase vorliegt.

Die auf eine Gasturbinenschaufel mit einem metallischen Grundkörper gerichtete Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß auf dem metallischen Grundkörper eine Schutzschicht (Haftschicht) zum Schutz gegen Korrosion angebunden ist, die eine an den Grundkörper angebundene Innenschicht aus einer ersten Haft-Legierung und einer an die Innenschicht angebundene Außenschicht mit einer zweiten Haft-Legierung aufweist, wobei die zweite Haft-Legierung überwiegend, vorzugsweise fast vollständig, in der γ-Phase vorliegt und an die Außenschicht eine dünne Anbindungsschicht mit Aluminiumoxid überwiegend der α-Phase angebunden und daran eine Wärmedämmschicht angebunden ist. Die erste Haft-Legierung und die zweite Haft-Legierung sind vorzugsweise jeweils eine (gleiche) Legierung der Art MCrAlY, je nach Anforderung abgeändert durch Zusatz von einem Legierungselement oder mehreren Legierungselementen, insbesondere Rhenium.

Der Grundkörper besteht vorzugsweise aus einer Nickelbasis- oder Kobaltbasis-Superlegierung, gegebenenfalls auch eine Eisenbasis-Superlegierung.

Anhand des in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels wird das Erzeugnis, insbesondere die Gasturbinenschaufel, mit der Schutzschicht, der Anbindungsschicht und der Wärmedämmschicht näher erläutert.

Es zeigen in teilweise schematisierter und nicht maßstäblicher Darstellung,

FIG 1 eine perspektivische Darstellung einer Gasturbinenlaufschaufel und

FIG 2 einen Ausschnitt eines Schnittes senkrecht zur Oberfläche der Gasturbinenlaufschaufel.

Das in Figur 1 dargestellte Erzeugnis 1, eine Gasturbinenlaufschaufel 1, weist einen metallischen Grundkörper 2 aus einer Nickelbasis- oder Kobaltbasis-Superlegierung auf. Auf den Grundkörper 2 ist gemäß Figur 2 eine als Haftschicht dienende Schutzschicht 3, 4 aus einer Innenschicht 3, die unmittelbar an den Grundkörper 2 angebunden ist, und einer an die Innenschicht 3 angebundenen Außenschicht 4 aufgebracht. Die Innenschicht 3 weist eine erste Legierung der Art MCrAlY auf und die Außenschicht eine zweite Legierung ebenfalls der Art MCrAlY auf, wobei die zweite Legierung im wesentlichen, vorzugsweise fast vollständig, in der γ-Phase vorliegt. Auf diese als Haftschicht dienende Schutzschicht 3, 4 ist eine Wärmedämmschicht 6 angebunden, die vorzugsweise aus einer stengelförmigen Keramik, beispielsweise mit Yttriumoxid teilstabilisiertem Zirkonoxid besteht. Zwischen der Schutzschicht 3, 4 und der Wärmedämmschicht 6 ist eine Anbindungsschicht 5 angeordnet. Diese Anbindungsschicht 5 besteht vorzugsweise aus einem thermisch gewachsenen Oxid, insbesondere Aluminiumoxid. Dieses thermisch gewachsene Oxid liegt bereits zu Beginn der Oxidation in der stabilen α-Phase vor, wobei die unmittelbar Bildung der α-Phase zu Beginn der Oxidation durch die γ-Phase in der Außenschicht 4 hervorgerufen wird. Gegenüber einem thermisch gewachsenen Oxid, welches überwiegend in der β-Phase aufwächst, weist das in der stabilen α-Phase aufwachsende Oxid eine deutlich geringere Schichtdicke auf. Hierdurch erfolgt nicht nur eine gute Anbindung der Wärmedämmschicht an die Schutzschicht 3, 4, sondern auch eine deutliche Verlängerung der Lebensdauer der Wärmedämmschicht 6 dadurch, daß ein Ablösen der Anbindungsschicht 5 aufgrund einer hohen Wachstumsgeschwindigkeit, wie sie bei einem Oxid in der β-Phase der Fall wäre, vermieden ist.

An der äußeren Oberfläche 8 der Wärmedämmschicht 6 strömt bei einem Einsatz der Gasturbinenlaufschaufel 1 in einer nicht dargestellten Gasturbine ein heißes aggressives Gas 9 vorbei, welches durch das aus der Schutzschicht 3, 4 der Anbindungsschicht 5 und der Wärmedämmschicht 6 gebildete Schichtsystem wirksam von dem metallischen Grundkörper 2 physikalisch und chemisch ferngehalten wird. Dies ist von besonderem Vorteil bei einer Gasturbinenlaufschaufel 1 sowie bei einer Gasturbinenleitschaufel, die dem unmittelbar aus einer nicht dargestellten Brennkammer ausströmenden heißen Gas von bis zu über 1300 °C ausgesetzt ist.

Patentansprüche

1. Erzeugnis (1) mit einem metallischen Grundkörper (2), an dem eine Schutzschicht (3,4) zum Schutz gegen Korrosion angebunden ist, die eine an den Grundkörper (2) angebundenen Innenschicht (3) aus einer ersten MCrAlY-Legierung und eine an die Innenschicht (3) angebundene Außenschicht (4) mit einer zweiten MCrAlY-Legierung aufweist, wobei die zweite MCrAlY-Legierung überwiegend in den γ-Phase vorliegt, und wobei M für Fe, Ni, Co oder eine Mischung daraus sowie Y für Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Element aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden stehen.

2. Erzeugnis nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die zweite MCrAlY-Legierung im wesentlichen die gleiche chemische Zusammensetzung wie die erste MCrAlY-Legierung aufweist.

3. Erzeugnis nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Außenschicht (4) zwischen 5 µm und 50 µm, insbesondere zwischen 5 µm und 20 µm dick ist.

4. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die erste MCrAlY-Legierung und/oder die zweite MCrAlY-Legierung als Legierungskomponenten enthalten / enthält (Angaben in Gewichtsprozent):
15 bis 35 % Chrom;
7 bis 18 % Aluminium;
0,3 bis 2 % Yttrium und/oder zumindest eine äquivalentes Element Metall aus der Gruppe umfassend Scandium, die Elemente der Seltenen Erden; sowie
0 bis 20 % Rhenium.

5. Erzeugnis nach Anspruch 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Anteil an Rhenium zwischen 1 % und 20%, insbesondere 5 % bis 11%, beträgt.

6. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß an die Außenschicht (4) eine dünne Anbindungsschicht (5) im wesentlichen aus Aluminiumoxid in der α-Phase angebunden ist.

7. Erzeugnis nach Anspruch 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Anbindungsschicht (5) zu Beginn eines Oxidationsprozesses zwischen 0,3 µm und 0,6 µm dick ist.

8. Erzeugnis nach Anspruch 6 oder 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß an die Anbindungsschicht (5) eine Wärmedämmschicht (6) angebunden ist.

9. Erzeugnis nach Anspruch 8,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Wärmedämmschicht (6) eine kolumnare Mikrostruktur aufweist, wobei die Achsenrichtung der Kristallite im Mittel senkrecht auf der Oberfläche des Grundkörpers (1) steht.

10. Erzeugnis nach Anspruch 8 oder 9,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Wärmedämmschicht (6) eine Keramik aufweist, insbesondere Zirkonoxid (ZrO_2), welches teilstabilisiert mit Yttriumoxid (Y_2O_3) ist.

11. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß es als Komponente einer Gasturbine, insbesondere als Gasturbinenschaufel, ausgeführt ist.

12. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht (4) durch Umschmelzen der Innenschicht (5) im Bereich ihrer freien Oberfläche (8), insbesondere durch Elektronenstrahlen oder Ionenstrahlen, hergestellt ist.

13. Erzeugnis (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht (4) aus einer flüssigen Phase, insbesondere galvanisch, abgeschieden ist.

14. Gasturbinenschaufel (1) mit einem metallischen Grundkörper (2), an dem eine Schutzschicht (3,4) zum Schutz gegen Korrosion angebunden ist, die eine an den Grundkörper (2) angebundenen Innenschicht (3) aus einer ersten Haft-Legierung und eine an die Innenschicht (3) angebundene Außenschicht (4) mit einer zweiten Haft-Legierung aufweist, wobei die zweite Haft-Legierung überwiegend in der γ-Phase vorliegt, wobei an die Außenschicht (4) eine dünne Anbindungsschicht (5) mit Aluminiumoxid überwiegend in der α-Phase und daran eine Wärmedämmschicht (6) angebunden ist.

15. Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht (3,4) auf einem metallischen Grundkörper (2) eines Erzeugnisses (1), dadurch gekennzeichnet, daß auf den Grundkörper (2) eine Innenschicht (3) mit einer MCrAlY-Legierung aufgebracht und die Innenschicht (3) im Bereich ihrer freien Oberfläche (8) so umgeschmolzen wird, daß eine Außenschicht (4) gebildet ist, in der die MCrAlY-Legierung im wesentlichen in der γ-Phase vorliegt.

16. Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht (3,4) auf einem metallischen Grundkörper (2) eines Erzeugnisses (1), dadurch gekennzeichnet, daß auf den Grundkörper (2) eine Innenschicht (3) mit einer ersten MCrAlY-Legierung aufgebracht wird und auf die Innenschicht (3) aus einer flüssigen Phase, insbesondere galvanisch, eine

zweite MCrAlY-Legierung abgeschieden wird, die eine Außenschicht (4) bildet und im wesentlichen in der γ-Phase vorliegt.

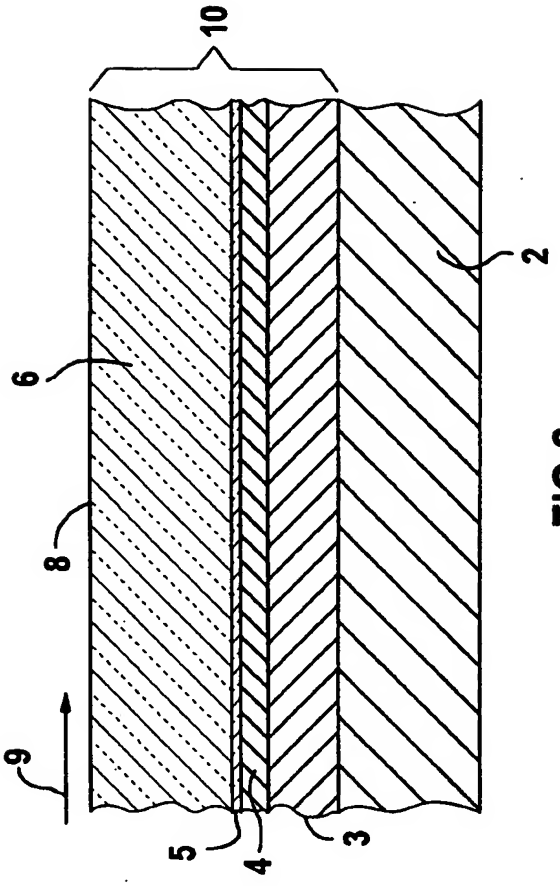


FIG 2

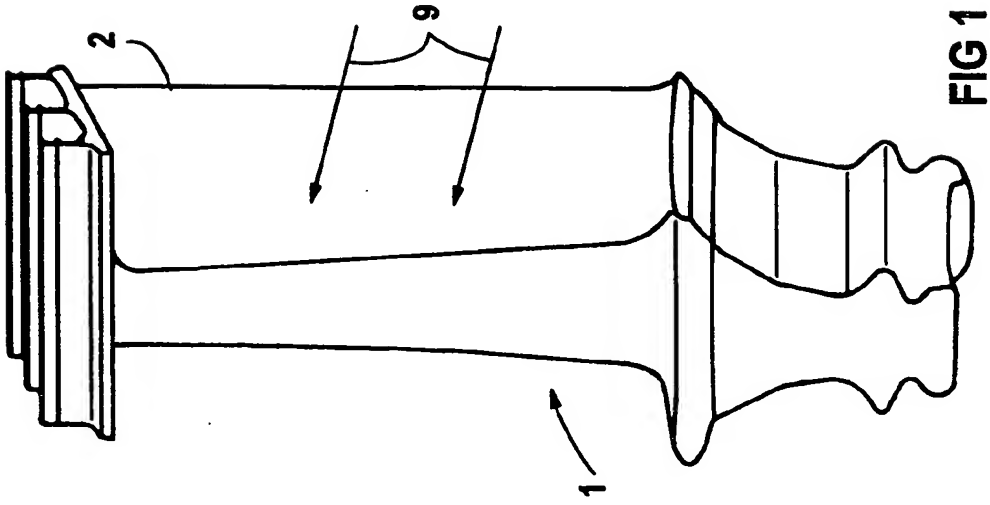


FIG 1